

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

特許公報 (B2)

(11)【特許番号】

特許第3081113号 (P3081113)

(45)【発行日】

平成12年8月28日 (2000. 8. 28)

(43)【公開日】

平成8年6月4日 (1996. 6. 4)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

Patent No. 3081113 number (P3081113)

(45) [Issue Date]

2000 August 28 days (2000.8. 28)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 June 4 days (1996.6. 4)

Filing

(24)【登録日】

平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

(21)【出願番号】

特願平6-210772

(22)【出願日】

平成6年8月12日 (1994. 8. 12)

【審査請求日】

平成10年3月3日 (1998. 3. 3)

(24) [Registration Date]

2000 June 23 days (2000.6. 23)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 210772

(22) [Application Date]

1994 August 12 days (1994.8. 12)

{Request for Examination day}

1998 March 3 days (1998.3. 3)

Public Availability

(45)【発行日】

平成12年8月28日 (2000. 8. 28)

(43)【公開日】

平成8年6月4日 (1996. 6. 4)

(45) [Issue Date]

2000 August 28 days (2000.8. 28)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 June 4 days (1996.6. 4)

Technical

(54)【発明の名称】

熱可塑性重合体組成物

(51)【国際特許分類第7版】

C08L 75/04

B32B 27/06

C08G 18/66

C08J 5/18 CFF

C08K 5/20

(54) [Title of Invention]

THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08L 75/04

B32B 27/06

C08G 18/66

C08J 5/18 CFF

C08K 5/20

//C08L 75/04

23:00

53:02)

【FI】

C08L 75/04

B32B 27/06

C08G 18/66

C08J 5/18 CFF

C08K 5/20

【請求項の数】

9

【全頁数】

12

(58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名)C08L 75/04 - 75/06 B32B
27/06 C08G 18/66 C08J 5/18 C08K 5/20

(65)【公開番号】

特開平8-143766

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

【識別番号】

000001085

【氏名又は名称】

株式会社クラレ

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

尾下 竜也

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ
内

(72)【発明者】

【氏名】

C08L 75/04 /

23:00

53:02)

【FI】

C08L 75/04

B32B 27/06

C08G 18/66

C08J 5/18 CFF

C08K 5/20

[Number of Claims]

9

[Number of Pages in Document]

12

(58) [Field of Search]

(International Class 7, DB name) C08L 75/04 - 75/06 B32B
27/06 C08G 18/66 C08J 5/18 C08K 5/20

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 143766

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

000001085

[Name]

KURARAY CO. LTD. (DB 69-053-6750)

[Address]

Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1

(72) [Inventor]

[Name]

Oshita Tatsuya

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(72) [Inventor]

[Name]

金田 俊二

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)【発明者】

【氏名】

平井 広治

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100093377

【弁理士】

【氏名又は名称】

辻 良子

【審査官】

佐藤 健史

Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)を含有する重合体組成物であって;

(ii) (A)~(C)の合計重量に基づいて、熱可塑性ポリウレタン(A)を 50~90 重量%、オレフィン系エラストマー(B)を 5~15 重量%および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)を 5~35 重量%の割合で含有し;そして、

(iii) 熱可塑性ポリウレタン(A)が、ポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により得られた熱可塑性ポリウレタンであり;且つ

(iv) 熱可塑性ポリウレタン(A)の製造に用いた前記ポリエステルジオールが、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび2-メチル-1,8-オクタンジオールの少なくとも一方を 30 モル%以上含有するジオール成分とを反応させて得られたポリウレタンである。

Kaneda Shunji

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1 Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(72) [Inventor]

[Name]

Hirai Hiroharu

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1 Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100093377

[Patent Attorney]

[Name]

Tsuiji Ryoko

[Examiner]

Sato Kenji

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

(i) thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and with polymer composition which contains the aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C);

(ii) (A) - On basis of total weight of (C), thermoplastic polyurethane (A) 50 - 90 weight%, olefinic elastomer (B) to contain 5 - 15 weight% and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C) at ratio of 5 - 35 weight%; and,

(iii) thermoplastic polyurethane (A), with thermoplastic polyurethane which is acquired with reaction of polyester diol, organic diisocyanate and chain extender; and

Aforementioned polyester diol which is used for production of (iv) thermoplastic polyurethane (A); dicarboxylic acid or ester-forming derivative and, 3-methyl-1,5-pentanediol and 2-methyl-1,8-octanediol is the polyester diol which reacting, acquires diol component which at least one 30 mole % or more is contained;

リエステルジオールである;

ことを特徴とする熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】

熱可塑性ポリウレタン(A)として、硬度(JIS A 硬度)が85以下で且つ対数粘度(η_{inh})が0.85dl/g以上の熱可塑性ポリウレタンを用いる請求項 1の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 3】

熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)の合計重量に基づいて、更にポリオレフィン樹脂(D)を3~10重量%の割合で含有する請求項 1 または 2 の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 4】

熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)の合計重量に基づいて、更に高級脂肪酸ビスアミド(E)を0.3~4重量%の割合で含有する請求項 1~3 のいずれか 1 項の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 5】

請求項 1~4 のいずれか 1 項の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

【請求項 6】

成形品がフィルムである請求項 5 の成形品。

【請求項 7】

成形品がモールド成形品である請求項 5 の成形品。

【請求項 8】

請求項 1~4 のいずれか 1 項の熱可塑性重合体組成物を表面層として有するフィルム状積層体。

【請求項 9】

請求項 1~4 のいずれか 1 項の熱可塑性重合体組成物を表面層として有するシート状積層体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

thermoplastic polymer composition which densely is made feature.

[Claim 2]

thermoplastic polyurethane (A) as, hardness (JIS A hardness) being 85 or less, and thermoplastic polymer composition of Claim 1 to which intrinsic viscosity (η_{inh}) uses thermoplastic polyurethane of 0.85 dl/g or greater.

[Claim 3]

thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and on basis of total weight of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C), furthermore thermoplastic polymer composition of Claim 1 or 2 which contains the polyolefin resin (D) at ratio of 3 - 10 weight%.

[Claim 4]

thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and on basis of total weight of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C), furthermore thermoplastic polymer composition of any one claim of Claim 1~3 which contains higher aliphatic acid bisamide (E) at ratio of 0.3 - 4 weight%.

[Claim 5]

molded article. which consists of thermoplastic polymer composition of any one claim of the Claim 1~4

[Claim 6]

molded article. of Claim 5 where molded article is film

[Claim 7]

molded article. of Claim 5 where molded article is mold forming item

[Claim 8]

film laminate. which possesses thermoplastic polymer composition of any one claim of the Claim 1~4 as surface layer

[Claim 9]

sheet laminate. which possesses thermoplastic polymer composition of any one claim of the Claim 1~4 as surface layer

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

本発明は熱可塑性重合体組成物、該熱可塑性重合体組成物からなるフィルム、シート、その他の成形品、該熱可塑性重合体組成物を表面層として有するフィルム状またはシート状積層体に関する。

詳細には、本発明は、非粘着性で、耐ブロッキング性、離型性に優れていて、フィルムまたはシート、フィルム状またはシート状積層体などを製造する際に離型紙を用いなくても円滑に巻き取ることができ且つ巻き取ったそれらの製品はブロッキングを生ずることなく円滑に巻き戻すことができ、更に金型などを用いてモールド成形を行った場合には型からの成形品の取り出しが円滑に行われ得る、熱可塑性ポリウレタンから主としてなる熱可塑性重合体組成物、該組成物からなるフィルム、シート、モールド成形品などの成形品、該組成物を表面層として有するフィルム状またはシート状積層体に関するものであり、本発明の熱可塑性重合体組成物から得られる上記した成形品や積層体は弾性回復性、柔軟性、力学的特性にも極めて優れていて、特にフィルムまたはシートは伸縮性フィルムまたはシートとして有用である。

[0002]

【従来の技術】

熱可塑性ポリウレタンは、高い弾性を有していて強度が大きく、耐摩耗性、耐薬品性、耐油性、耐屈曲性などの諸特性にも優れており、しかも通常の熱可塑性樹脂の成形加工法が適用できることから、従来から種々の分野で広く用いられている。

しかしながら、熱可塑性ポリウレタンは粘着性が強くブロッキングを起こし易いことから、押出成形などによってフィルムやシートを製造した場合に単独で巻き取ることが困難であり、単独で巻き取った場合には巻き取ったフィルムやシートの巻き戻しが困難であったり不可能になって、使用できなくなるというのが現状である。

また、熱可塑性ポリウレタンを金型に導入して成形品を製造する場合も、その粘着性により成形品が金型壁面に粘着して金型からの取り出しが容易に行われないという欠点がある。

このため、非粘着化、ブロッキング防止、離型性の付与などの目的で、1 熱可塑性ポリウレタン中に滑剤を添加する方法、2 熱可塑性ポリウレタンに他のポリマーをブレンドする方法、3 熱可塑性ポリウレタンのフィルムまたはシートをシリコーンを含む離型紙またはポリエチレンやポリ

this invention regards film or sheet laminate which possesses film, sheet, other molded article, said thermoplastic polymer compositions which consist of thermoplastic polymer composition and said thermoplastic polymer composition as surface layer.

In detail, in nonsticking, being superior in antiblocking property, mold release property, when producing film or sheet, film or sheet laminate etc, it retracts this invention, smoothly making use of mold release paper; it is possible densely and and it rewinds those product which it retracts smoothly without causing blocking, it to be possible densely, Furthermore when mold forming was done making use of mold etc theremoval of molded article from type can be done smoothly, thermoplastic polymer composition which becomes mainly from thermoplastic polyurethane, being something regarding film or sheet laminate which possesses film, sheet, mold forming item or other molded article, said composition which consists of said composition as surface layer, Is acquired as for molded article and laminate which were inscribed quite being superior even in elastic recovery, flexibility, dynamic property, especially film or sheet is useful from thermoplastic polymer composition of this invention as stretchability film or sheet.

[0002]

【Prior Art】

As for thermoplastic polyurethane, having possessed high elasticity, intensity is large, we are superior even in abrasion resistance, chemical resistance, oil resistance, bending resistance or other characteristics, furthermore from fact that it can apply molding and fabrication method of conventional thermoplastic resin, we are widely used from until recently with various field.

But, tackiness being strong, when from fact that blocking is easy to happen, film and sheet is produced with such as extrusion molding with alone it retracts being difficult densely, when it retracts with alone, the rewinding of film and sheet which it retracts being difficult, becoming the impossible, you cannot use thermoplastic polyurethane and become is present state.

In addition, introducing thermoplastic polyurethane into mold, case it produces molded article, molded article sticking doing in mold wall surface with tackiness, there is a deficiency that removal from mold is not done easily.

Because of this, with grant or other objective of nonsticking conversion and the prevention of blocking, mold release property, method of adding lubricant in 1 thermoplastic polyurethane. Method other polymer of blending to 2 thermoplastic polyurethane. film manufacture doing film or sheet of 3 thermoplastic polyurethane on mold release paper

プロピレンをラミネートした離型紙の上に製膜して離型紙と一緒に巻き取る方法、4 成形に当たって金型内面に離型剤を塗る方法などが従来から行われている。

【0003】

しかしながら、上記 1 の方法による場合は、ブロッキング防止効果や離型効果を発現させるためには多量の滑剤の配合が必要であり、その結果製品の表面に滑剤がブリードアウトして表面に多数の凹凸が生じて平滑性が失われるという欠点がある。

また、これまで知られている上記 2 の場合は多量のポリマーをブレンドする必要があるため、熱可塑性ポリウレタン本来の特性が失われ易く、特に弾性回復性、柔軟性および強伸度が大きく低下し、しかもフィルムやシートなどの成形品の表面荒れが生じて外観が不良になるという欠点がある。

更に、上記 3 および 4 の場合は、離型紙や離型剤を使用する必要があり、そのため成形に手間がかかり、しかも高価な離型紙や離型剤などを使用するのでコストが高くなるという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱可塑性ポリウレタンが本来有している優れた特性、特に弾性回復性、柔軟性および強伸度などの力学的特性を失わずにそのまま保持して、しかも多量の滑剤、高価な離型紙、離型剤を使用しなくても粘着やブロッキングを効果的に防止して、物性や外観的に優れた熱可塑性ポリウレタンのフィルム、シート、その他の成形品、積層体などを円滑に製造することのできる熱可塑性ポリウレタンから主としてなる熱可塑性重合体組成物を提供することである。

そして、本発明の目的は、上記した熱可塑性重合体組成物からなるフィルム、シート、モールド成形品などの成形品、および前記熱可塑性重合体組成物の表面層を有するフィルム状またはシート状積層体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、特定の熱可塑性ポリウレタンに対して、オレフィン系エラストマーおよび芳香族ビ

which laminates the mold release paper or polyethylene or polypropylene which includes silicone method of retracting in mold release paper and simultaneous method etc which paints mold release in mold inside surface at time of 4 formations is done from until recently.

【0003】

But, with method description above 1 when, in order to reveal prevention of blocking effect and mold release effect, combination of lubricant of large amount being necessary, lubricant bleed out doing in surface of result product, multiple unevenness occurring in surface, there is a deficiency that smoothness is lost.

In addition, in case description above 2 which is known so far because necessity to blend it is, thermoplastic polyurethane intrinsic characteristics is easy to be lost the polymer of large amount, especially elastic recovery, flexibility and tenacity decrease largely, furthermore surface roughening of film and sheet or other molded article occurs and there is a deficiency that external appearance becomes defect.

Furthermore, in case of above-mentioned 3 and 4, it is unnecessary to use mold release paper and mold release, because of that labor to depend on formation, furthermore because expensive mold release paper and mold release etc are used, there is a deficiency that cost becomes high.

【0004】

【Problems to be Solved by the Invention】

Without losing characteristic, especially elastic recovery, flexibility or tenacity or other dynamic property where thermoplastic polyurethane originally has had objective of this invention and, is superior having kept that way, furthermore not using lubricant, expensive mold release paper, mold release of large amount, preventing the sticking and blocking in effective, It is to offer thermoplastic polymer composition which becomes mainly from the thermoplastic polyurethane which film, sheet, other molded article, laminate etc of thermoplastic polyurethane which is superior in property and external can produce smoothly.

And, objective of this invention is to offer film, sheet, mold forming item or other molded article, and possesses surface layer of aforementioned thermoplastic polymer composition film or sheet laminate which consist of thermoplastic polymer composition which inscribed.

【0005】

【Means to Solve the Problems】

In order that above-mentioned objective is achieved, result these inventors repeating examination when olefinic elastomer and aromatic vinyl compound-conjugated diene

ニル化合物-共役ジエンブロック共重合体を特定の割合でブレンドすると、熱可塑性ポリウレタン本来の優れた特性を有しており、しかも非粘着性、耐ブロッキング性および離型性に優れる熱可塑性重合体組成物が得られること、この熱可塑性重合体組成物を用いてフィルム、シート、モールド成形品などの成形品、積層体などを製造した場合には、離型紙や離型剤を使用しなくても、巻き取り、巻き戻し、金型からの離脱が円滑に且つ容易に行われること、そしてそこで得られたフィルム、シート、モールド成形品、積層体などは弾性回復性、柔軟性および強伸度などの特性に優れていて、特にフィルムまたはシートは伸縮性フィルムまたはシートとして有用であることを見出した。

更に、本発明者らは、上記した熱可塑性重合体組成物に対して、更にポリオレフィン樹脂および高級脂肪酸ビスアミドの少なくとも一方を特定の割合で配合すると、その非粘着性、耐ブロッキング性、離型性が一層向上することを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明は、(i) 熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)を含有する重合体組成物であって、

(ii) (A)-(C)の合計重量に基づいて、熱可塑性ポリウレタン(A)を 50~90 重量%、オレフィン系エラストマー(B)を 5~15 重量%および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)を 5~35 重量%の割合で含有し;そして、(iii) 熱可塑性ポリウレタン(A)が、ポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により得られた熱可塑性ポリウレタンであり;且つ(iv) 熱可塑性ポリウレタン(A)の製造に用いた前記ポリエステルジオールが、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび 2-メチル-1,8-オクタンジオールの少なくとも一方を 30 モル%以上含有するジオール成分とを反応させて得られたポリエステルジオールである;ことを特徴とする熱可塑性重合体組成物である。

【0007】

そして、本発明は、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)の合計重量に基づいて、更にポリオレフィン樹脂(D)を 3~10 重量%の割合で含有するか、および/または高級脂肪酸ビスアミド(E)を 0.3~4 重量%の

block copolymer it blends at specific ratio vis-a-vis specific thermoplastic polyurethane, has had thermoplastic polyurethane original characteristic which is superior, furthermore thermoplastic polymer composition which is superior in nonsticking, antiblocking property and mold release property is acquired, When film, sheet, mold forming item or other molded article, laminate etc is produced making use of this thermoplastic polymer composition, not using mold release paper and mold release, separation from the windup, rewinding, mold is done smoothly and easily, and film, sheet, mold forming item and laminate etc which are acquired there being superior in elastic recovery, flexibility and the tenacity or other characteristic, especially film or sheet is useful as stretchability film or sheet, you discovered densely.

Furthermore, when furthermore at least one of polyolefin resin and higher aliphatic acid bisamide is combined at specific ratio vis-a-vis thermoplastic polymer composition which inscribed, nonsticking, antiblocking property, mold release property improves more densely to discover these inventors, the this invention was completed on basis of those knowledge.

【0006】

As for namely, this invention, (i) thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and with polymer composition which contains aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C);

(ii) (A) - On basis of total weight of (C), with thermoplastic polyurethane which the thermoplastic polyurethane (A) 50 - 90 weight%, olefinic elastomer (B) contains 5 - 15 weight% and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C) at ratio of 5 - 35 weight% and; and, (iii) thermoplastic polyurethane (A), it acquires with the reaction of polyester diol, organic diisocyanate and chain extender; At same time aforementioned polyester diol which is used for the production of (iv) thermoplastic polyurethane (A), dicarboxylic acid or ester-forming derivative and, 3-methyl-1,5-pentanediol and 2-methyl-1,8-octanediol is polyester diol which reacting, acquires diol component which the at least one 30 mole % or more is contained; it is a thermoplastic polymer composition which densely is made feature.

【0007】

And, this invention furthermore contains polyolefin resin (D) at ratio of 3 - 10 weight% thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and on basis of total weight of the aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C), and/or higher aliphatic acid bisamide (E) includes thermoplastic polymer composition which is contained

割合で含有する上記した熱可塑性重合体組成物を包含する。

更に、本発明は、上記の熱可塑性重合体組成物からなる、フィルム、シート、モールド成形品などの成形品、および上記の熱可塑性重合体組成物を表面層として有するフィルム状またはシート状積層体を包含する。

[0008]

本発明の熱可塑性重合体組成物(以下単に「重合体組成物」という)で用いる熱可塑性ポリウレタン(A)は、ポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により得られる熱可塑性ポリウレタンであって、熱可塑性ポリウレタン(A)の製造に用いた前記ポリエステルジオールが、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび2-メチル-1,8-オクタンジオールの少なくとも一方を30モル%以上の割合で含有するジオール成分とを反応させて得られたポリエステルジオールであることが必要である。

その場合に、ポリエステルジオールを形成するためのジオール成分は、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび2-メチル-1,8-オクタンジオールの一方のみを含有していても、または両方を含有していてもよい。

熱可塑性ポリウレタンとして、ジオール成分中における3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタンジオールの含有割合(両ジオールを含む場合は両者の合計割合)が30モル%未満であるジオールとジカルボン酸成分との反応により得られたポリエステルジオールを用いて製造された熱可塑性ポリウレタンを使用した場合には、そのような熱可塑性ポリウレタンに対して、オレフィン系エラストマー(B)および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック重合体(C)を上記した割合でブレンドしても、弾性回復性に優れる重合体組成物や成形品が得られない。

[0009]

一般に、ポリエステルジオールを構成するジオール成分中における3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタンジオールの含有割合が高いほど重合体組成物やそれから得られる成形品の弾性回復性が向上するので、ポリエステルジオールを構成するジオール成分における3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタンジオールの含有割合が40モル%以上であるのが好ましく、50モル%以上であるのがより好ましい。

inscribed at ratio of 0.3 - 4 weight%.

Furthermore, this invention consists of above-mentioned thermoplastic polymer composition, film, sheet, mold forming item or other molded article, and film or sheet laminate which possesses above-mentioned thermoplastic polymer composition as surface layer are included.

[0008]

As for thermoplastic polyurethane (A) which is used with thermoplastic polymer composition (Below "polymer composition" with you say simply) of the this invention, with thermoplastic polyurethane which is acquired by reaction of polyester diol, organic diisocyanate and chain extender, aforementioned polyester diol which is used for the production of thermoplastic polyurethane (A), dicarboxylic acid or ester-forming derivative and, it is a polyester diol which reacting, acquires diol component where 3-methyl-1,5-pentanediol and 2-methyl-1,8-octanediol contain at least one at ratio of 30 mole % or more, it is necessary densely.

In that case, diol component in order to form polyester diol, 3-methyl-1,5-pentanediol and 2-methyl-1,8-octanediol also or containing only one side it may contain both.

As thermoplastic polyurethane, when thermoplastic polyurethane which is produced making use of polyester diol which is acquired with reaction with diol and dicarboxylic acid component where 3-methyl-1,5-pentanediol and/or 2-methyl-1,8-octanediol in diol component content (When both diol are included, total proportion of both) is under 30 mole % is used, olefinic elastomer (B) and blending at ratio which inscribed aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C) vis-a-vis that kind of thermoplastic polyurethane, polymer composition and molded article which are superior in elastic recovery are not acquired.

[0009]

Generally, extent polymer composition where 3-methyl-1,5-pentanediol and/or 2-methyl-1,8-octanediol in diol component which forms polyester diol content is high and because elastic recovery of molded article which then is acquired improves, it is desirable 3-methyl-1,5-pentanediol and/or 2-methyl-1,8-octanediol in diol component which forms polyester diol for content to be 40 mole % or more it is more desirable to be 50 mole % or more.

【0010】

熱可塑性ポリウレタン(A)用のポリエステルジオールを構成するジオール成分は、70 モル%以下の割合であれば、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび/または 2-メチル-1,8-オクタンジオール以外の他のジオール成分を有していてもよく、他のジオール成分の例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールなどを挙げることができ、これらの他のジオール成分の1種または2種以上を3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび/または 2-メチル-1,8-オクタンジオールと共に使用することができる。

【0011】

また、熱可塑性ポリウレタン(A)用のポリエステルジオールを構成するジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体のいずれもが使用でき、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオオクタン二酸などの炭素数が6~12の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸などの芳香族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体などを挙げることができ、これらのジカルボン酸は単独で使用しても、または2種以上併用してもよい。

そのうちでも、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの炭素数6~10の脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体を使用するのが、本発明の重合体組成物の弾性回復性、伸度などが良好となり、好ましい。

【0012】

更に、熱可塑性ポリウレタン(A)を製造するのに用いられる上記したポリエステルジオールは、数平均分子量が1300~8000であるのが好ましい。

熱可塑性ポリウレタン(A)を構成するポリエステルジオールの数平均分子量が1300未満であると、重合体組成物の弾性回復性、耐熱性、耐寒性、強伸度などが低下し易くなり、一方8000を超えると重合体組成物を溶融した際に急激な粘度上昇を生じて押出成形などが困難になり、成形性の低下を招き易い。

【0010】

If thermoplastic polyurethane (A) diol component which forms polyester diol of business is ratio of 70 mole % or less, 3-methyl-1,5-pentanediol and/or 2-methyl-1,8-octanediol it is possible to have possessed other diol component other than, as example of other diol component, ethyleneglycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-decanediol etc it lists it is possible densely, with 3-methyl-1,5-pentanediol and/or 2-methyl-1,8-octanediol can use one, two or more kinds of these other diol component.

【0011】

In addition, aliphatic dicarboxylic acid, aromatic dicarboxylic acid or be able to use in each case of those ester-forming derivative thermoplastic polyurethane (A) as dicarboxylic acid component which forms polyester diol of business, lists for example glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, 2-methylsuccinic acid, 2-methyladipic acid, 3-methyladipic acid, 3-methylpentane two acid and 2-methyl octane diacid or other carbon number aliphatic dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, orthophthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid 6-12 ortho ester-forming derivative etc, it is possible using and or 2 kinds or more is possible to jointly use these dicarboxylic acid densely, with alone.

Even among those, those where aliphatic dicarboxylic acid or esterification derivative of adipic acid, azelaic acid, sebacic acid or other carbon number 6~10 is used, elastic recovery, elongation etc of polymer composition of this invention become satisfactory, are desirable.

【0012】

Furthermore, as for polyester diol which is used in order to produce the thermoplastic polyurethane (A) and inscribed, number-average molecular weight 1300-8000 being is desirable.

When number-average molecular weight of polyester diol which forms thermoplastic polyurethane (A) is under 1300, elastic recovery, heat resistance, cold resistance, tenacity etc of polymer composition is likely to decrease, when on one hand it exceeds 8000, causing sudden viscosity rise occasion where polymer composition is melted, extrusion molding etc becomes difficult, is easy to cause decrease of moldability.

なお、本明細書でいうポリエステルジオールの数平均分子量は、いずれもJIS K-1557に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0013】

熱可塑性ポリウレタン(A)を製造するのに用いられる上記したポリエステルジオールの製造法は特に制限されず、上記したジカルボン酸成分およびジオール成分を用いて、従来既知のエステル交換反応、直接エステル化反応などによって重縮合させて製造することができる。

その場合に、その重縮合反応をチタン系またはスズ系の重縮合触媒の存在下に行ってもよいが、チタン系重縮合触媒を用いた場合には重縮合反応の終了後にポリエステルジオールに含まれるチタン系重縮合触媒を失活させておくのが好ましい。

チタン系重縮合触媒を失活処理したポリエステルジオールを用いて熱可塑性ポリウレタン(A)を製造することにより、熱可塑性ポリウレタン(A)を高温で熔融状態に保っても、熱可塑性ポリウレタン(A)を構成しているハードセグメントとソフトセグメントとのブロック性の低下が抑制されて、熱可塑性ポリウレタン(A)が当初有していた耐熱性、弾性回復性などの諸特性が熱可塑性ポリウレタン(A)を含有する重合体組成物から得られる成形品などにおいてそのまま良好に発揮される。

【0014】

チタン系重縮合触媒を用いて製造されたポリエステルジオール中に含まれるチタン系重縮合触媒の失活方法としては、例えば重縮合反応により得られたポリエステルジオールを加熱下に水と接触させて失活する方法、ポリエステルジオールをリン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステル等のリン化合物で処理する方法を挙げることができ、それらのうちでも加熱下に水と接触させる前者の方法が好ましい。

水と接触させてチタン系重縮合触媒を失活させる方法としては、重縮合反応により得られたポリエステルジオールに対して水を1重量%以上(通常1~4重量%程度)添加して80~150 deg Cに加熱攪拌する方法、ポリエステルジオールに水蒸気を通して100~150 deg Cの温度で攪拌する方法などを挙げることができる。

【0015】

Furthermore, number-average molecular weight of polyester diol as it is called in this specification is number-average molecular weight which conforming to JIS K-1557, calculated in each case on basis of hydroxyl number which it measured.

【0013】

production method of polyester diol which is used in order to produce thermoplastic polyurethane (A) and inscribed especially cannot be restricted, doing until recently condensation polymerization with such as known transesterification, direct esterification reaction making use of dicarboxylic acid component and diol component which were inscribed, can produce.

In that case, it is possible to do condensation polymerization under existing of the condensation catalyst of titanium type or tin, but when titanium type condensation catalyst is used, inactivation it is desirable to do titanium type condensation catalyst which is included in polyester diol after ending of condensation polymerization.

With high temperature maintaining thermoplastic polyurethane (A) at molten state by producing the thermoplastic polyurethane (A) making use of polyester diol which titanium type condensation catalyst inactivating treatment is done, decrease of blockiness of hard segment and soft segment which form thermoplastic polyurethane (A) being controled, It is shown that way satisfactorily thermoplastic polyurethane (A) start in the molded article etc which is acquired from polymer composition where heat resistance, elastic recovery or other characteristics which it has possessed contains thermoplastic polyurethane (A).

【0014】

As inactivation method of titanium type condensation catalyst which is included in polyester diol which is produced making use of titanium type condensation catalyst, is acquired with for example condensation polymerization the method under heating contacting with water, inactivation of doing the polyester diol which method which treats polyester diol with phosphoric acid, phosphate ester, phosphorous acid, phosphite ester or other phosphorus compound is listed, it is possible densely, method of former which even among those contacts with water under heating is desirable.

Contacting with water, as method which inactivation it does the titanium type condensation catalyst, 1 weight % or more (Usually 1 - 4 weight % extent) adding water it acquires with condensation polymerization vis-a-vis polyester diol which in 80 - 150 deg C heat and stir method of doing. While in polyester diol through water vapor method etc which is agitated with temperature of 100 - 150 deg C can be listed.

【0015】

また、熱可塑性ポリウレタン(A)の製造に用いられる有機ジイソシアネートの種類は特に制限されず、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来用いられている有機ジイソシアネートのいずれもが使用でき、分子量 500 以下の芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートのうちの 1 種または 2 種以上が好ましく使用される。

有機ジイソシアネートの例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどを挙げることができ、それらのうちで 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。

【0016】

また、熱可塑性ポリウレタン(A)の製造に用いられる鎖伸長剤としては、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用でき、その種類は特に制限されない。

そのうちでも、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に 2 個以上有する分子量 300 以下の低分子化合物(例えば分子量 300 以下の脂肪族ジオール、脂環式ジオールおよび芳香族ジオール)が好ましく用いられる。

好ましい鎖伸長剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類を挙げることができ、これらの鎖伸長剤は単独で用いてもまたは 1 種以上を併用してもよい。

上記したうちでも、鎖伸長剤として炭素数 2~10 の脂肪族ジオールを用いるのが好ましく、1,4-ブタンジオールがより好ましい。

【0017】

熱可塑性ポリウレタン(A)としては、上記したポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤のみの反応によって得られたものを使用するのが好ましい。

しかし場合によっては、少量(ポリエステルジオールの重量に基づいて 30 重量%以下)の他の高分子ジオール(例えばポリカーボネートジオール

In addition, types of organic diisocyanate which is used for production of thermoplastic polyurethane (A) especially can be restricted, be able to use none of organic diisocyanate which is until recently used for production of the conventional thermoplastic polyurethane, one, two or more kinds among aromatic diisocyanate, alicyclic diisocyanate, aliphatic diisocyanate of molecular weight 500 or below is desirably used.

As example of organic diisocyanate, 4,4'-bis(diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, toluene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, xylylene diisocyanate and the hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate etc are listed, it is possible densely, can use 4,4'-bis(diphenylmethane diisocyanate desirably among those.

【0016】

In addition, be able to use in each case of chain extender which is used for production of conventional thermoplastic polyurethane from until recently as chain extender which is used for production of thermoplastic polyurethane (A), types especially is not restricted.

Even among those, 2 or more low-molecular weight compound (aliphatic diol, alicyclic diol and aromatic diol of for example molecular weight 300 or below) of molecular weight 300 or below which it possesses can use active hydrogen atom which can react with isocyanate group desirably in the molecule.

As embodiment of desirable chain extender, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-bis(2-hydroxyethoxy) benzene, 1,4-cyclohexanediol, bis-(β-hydroxyethyl) terephthalate, xylylene glycol or other diols is listed, it is possible densely, these chain extender using and or it may jointly use one kind or more with alone.

While inscribing even, it is desirable to use aliphatic diol of carbon number 2~10, as chain extender 1 and 4-butanediol are more desirable.

【0017】

thermoplastic polyurethane (A) as, it is desirable to use those which acquire with reaction only of polyester diol, organic diisocyanate and chain extender which were inscribed.

But when depending, polyester diol, organic diisocyanate and chain extender etc which inscribed the other polymer diol (for example polycarbonate diol, polyether diol, other than

ル、ポリエーテルジオール、上記した以外のポリエステルジオールなどを、上記したポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤などと共に用いて熱可塑性ポリウレタンを製造し、それを熱可塑性ポリウレタン(A)として用いてもよい。

【0018】

また、熱可塑性ポリウレタン(A)は、上記したポリエステルジオール、鎖伸長剤および場合により用いられる他の高分子ジオールが有しているイソシアネート基反応性の活性水素原子の合計モル数に対するイソシアネート基のモル数の比率が 1:0.95~1.3、特に 1:1.00~1.10 になるようにして、それらの成分を反応させて得られた熱可塑性ポリウレタンであるのが、本発明の重合体組成物を用いて押出成形などの成形を行う場合に、熔融粘度の急激な上昇がなくなり、成形性よく成形品を製造することができ、しかも得られる成形品の耐熱性が良好なものとなるので好ましい。

【0019】

また、熱可塑性ポリウレタン(A)は、その硬度(JIS A 硬度)が 85 以下であるのが好ましく、硬度 85 以下の熱可塑性ポリウレタン(A)を用いた場合には重合体組成物およびそれから得られる成形品に十分な柔軟性を付与することができる。

重合体組成物および成形品に十分な柔軟性と良好な力学的特性を兼備させる点から、硬度(JIS A 硬度)が 60~80 の熱可塑性ポリウレタン(A)を用いるのが一層好ましい。

【0020】

更に、熱可塑性ポリウレタン(A)は、その対数粘度(η_{inh})が 0.85dl/g 対数粘度以上であるのが好ましく、1.00dl/g 以上であるのがより好ましく、1.20dl/g 以上であるのが更に好ましい。

ここで、本明細書中でいう熱可塑性ポリウレタンの対数粘度(η_{inh})とは、次のようにして求めた値をいう。

【0021】

[熱可塑性ポリウレタンの対数粘度(η_{inh})]

熱可塑性ポリウレタンを含む重合体組成物からフィルムを製造し、このフィルムより得られる試験片に試験片 1g 当たり 2dl のジメチルホルムアミド(DMF)を加えて室温で 24 時間攪拌した後濾過分別して DMF 溶液を回収した。

inscribing, polyester diol etc) of trace (On basis of weight of polyester diol 30 weight % or less), and also using, it produces thermoplastic polyurethane, it is possible to use that thermoplastic polyurethane (A) as.

【0018】

In addition, as for thermoplastic polyurethane (A), from polyester diol, chain extender and when you inscribed ratio of number of moles of isocyanate group for total number of moles of the active hydrogen atom of isocyanate group reactivity which other polymer diol which is used has had 1: 0.95- 1.3, especially 1: When being a thermoplastic polyurethane which reacting, acquires those component to become 1.00- 1.10, it forms extrusion molding or other making use of polymer composition of this invention, sudden rise of melt viscosity is gone, moldability produces molded article well densely to be possible, Furthermore because it becomes something where heat resistance of molded article which is acquired is satisfactory it is desirable.

【0019】

In addition, when as for thermoplastic polyurethane (A), it is desirable, uses thermoplastic polyurethane (A) of hardness 85 or less for hardness (JIS A hardness) to be 85 or less, polymer composition and the satisfactory flexibility can be granted to molded article which then is acquired.

From point which combines satisfactory flexibility and satisfactory dynamic property in polymer composition and molded article, it is more desirable for hardness (JIS A hardness) to use thermoplastic polyurethane (A) 60 - 80.

【0020】

Furthermore, as for thermoplastic polyurethane (A), it is desirable for intrinsic viscosity (η_{inh}) to be 0.85 dl/g intrinsic viscosity or more, it is more desirable to be 1.00 dl/g or greater, furthermore it is desirable to be 1.20 dl/g or greater.

Here, intrinsic viscosity of thermoplastic polyurethane as it is called in this specification (η_{inh}) with, it sought following way it is value which.

【0021】

[intrinsic viscosity of thermoplastic polyurethane (η_{inh})]

It produced film from polymer composition which includes thermoplastic polyurethane, from this film in test piece which is acquired with room temperature 24 hours after agitating, it filtered it divided test piece per gram 2 dl including dimethylformamide (DMF) and DMF solution recovered.

不溶部分には更に DMF を加えて 1 時間攪拌して濾過分別を行い、この操作を 3 回繰り返して、回収された濾液を一緒にした。

濾液から DMF を留去した後、室温で 24 時間真空乾燥して、得られた熱可塑性ポリウレタンの重量を測定して、重合体組成物の調製に使用した熱可塑性ポリウレタンのほぼ 100% が回収されていることを確認し、回収率が 100% に満たない場合は、回収されなかった部分は熱可塑性ポリウレタンの分子量が十分に高いために DMF に不溶であったものと判断して、相対粘度の測定からは外した。

回収されて熱可塑性ポリウレタンを 0.5g/dl の濃度になるように DMF に溶解し、その 24 時間後に 30 deg C でウベローデ型粘度計により溶液粘度を測定し、次式により対数粘度 (η_{inh}) を求めた。

【0022】

【数 1】

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/c$$

[上記式中、 t =溶液の流下時間(秒)、 t_0 =溶媒の流下時間(秒)、 η_{rel} =比粘度、 η_{inh} =対数粘度、 c =ポリウレタンの濃度(g/dl)を示す]

【0023】

本発明で使用する熱可塑性ポリウレタン(A)の製造方法は特に制限されず、上記したポリエステルジオール、有機ジイソシアネート、鎖伸長剤および必要に応じて他の高分子ジオールを使用して、公知のウレタン化反応技術を利用して、プレポリマー法およびワンショット法のいずれで製造してもよい。

そのうちでも、実質的に溶剤の不存在下に熔融重合することが好ましく、特に多軸スクリー型押出機を用いる連続熔融重合が好ましい。

【0024】

本発明の重合体組成物で用いるオレフィン系エラストマー(B)としては、本出願前既知のオレフィン系エラストマーのいずれもが使用でき、例えば、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPM);エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(EPDM);ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンの硬質セグメントと EPM および/または EPDM の軟質セグメントからなるオレフィン系エラストマー;

Furthermore including DMF, 1 hour agitating in insoluble portion it did filtration division, this operation it made filtrate which thrice over again, recovers simultaneous.

After removing DMF from filtrate, 24 hours vacuum drying doing with the room temperature, measuring weight of thermoplastic polyurethane which it acquires, thermoplastic polyurethane which you use for manufacturing polymer composition almost 100% has recovered, when you verify densely, recovery ratio is not full in 100%, As for portion which does not recover judging as thing which because molecular weight of thermoplastic polyurethane is high in satisfactory is a insoluble in the DMF, you removed from measurement of relative viscosity.

Recovering, in order to become concentration of 0.5 g/dl, it melted the thermoplastic polyurethane in DMF, after 24 hours it measured solution viscosity with 30 deg C due to Ubbelohde viscometer, it sought intrinsic viscosity (η_{inh}) with next formula.

【0022】

【Mathematical Formula 1】

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/c$$

[In above Formula, flow time of t =solution (seconds), flow time of t_0 =solvent (seconds), concentration (g/dl) of the η_{rel} =specific viscosity, η_{inh} =intrinsic viscosity, c =polyurethane is shown]

【0023】

manufacturing method of thermoplastic polyurethane (A) which is used with this invention especially is not restricted, using polyester diol, organic diisocyanate, chain extender and according to need other polymer diol which were inscribed, making use of urethane forming reaction technology of public knowledge, is possible to produce with whichever of prepolymer method and one-shot method.

Even among those, melt polymerization it does substantially under absence of solvent, it is desirable densely, continual melt polymerization which uses the especially multishaft screw type extruder is desirable.

【0024】

Before this applying be able to use in each case of known olefinic elastomer olefinic elastomer which is used with polymer composition of this invention (B) as, for example ethylene-propylene copolymer rubber (EPM); ethylene-propylene-diene copolymer rubber (EPDM); hard segment of polyethylene and/or polypropylene and hard segment of olefinic elastomer; polyethylene which consists of soft segment of EPM and/or EPDM and elastomer; butyl

ポリエチレンの硬質セグメントとエチレン-酢酸ビニル共重合体および/またはエチレン-エチルアクリレート共重合体の軟質セグメントからなるエラストマー、ブチルゴム、軟質セグメントが主として非結晶性ポリエチレンであり架橋点が金属イオン結合であるエラストマーなどを挙げることができる。

【0025】

そのうちでも、オレフィン系エラストマー(B)としては、EPDM、或いはポリエチレンおよび/またはポリプロピレンの硬質セグメントと EPM および/または EPDM の軟質セグメントからなるオレフィン系エラストマーが好ましい。

ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンの硬質セグメントと EPM および/または EPDM の軟質セグメントからなる前記したオレフィン系エラストマーでは、硬質セグメントと軟質セグメントとはブロック共重合体の形態で結合していても、またはブレンド形態になっていてもよい。

硬質セグメントと軟質セグメントがブレンド形態になっている前記のオレフィン系エラストマー(B)では、両方のセグメントが単に混合している単純ブレンド型、パーオキサイドなどの架橋剤によって部分的に架橋されている部分架橋型、またはパーオキサイドなどの架橋剤により完全に架橋されている完全架橋型のいずれであってもよい。

そして、EPDM からなるオレフィン系エラストマーまたは EPDM を軟質セグメントとする上記したオレフィン系エラストマーにおいて、EPDM を構成するジエン化合物としてはエチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなどの1種または2種以上が好ましく用いられる。

【0026】

また、本発明の重合体組成物で用いるオレフィン系エラストマー(B)は、そのメルトフローレート(MI; 230 deg C, 10kg 荷重)が 10~60g/分であるのが、耐ブロッキング性、フィルムやシートを製造する際の製膜安定性などが良好になり好ましい。

またオレフィン系エラストマー(B)はその硬度(JIS A 硬度)が 40~85 の範囲であるのが重合体組成物およびそれから得られる成形品などの弾性回復性および柔軟性が優れる点から好ましい。

オレフィン系エラストマーとしては、従来から種々のものが市販されており、本発明ではそのような市販のものの中から、上記した特性を有するものを選んで使用することができる。

rubber; soft segment which consists of soft segment of ethylene-vinyl acetate copolymer and/or ethylene-ethyl acrylate copolymer elastomer etc where crosslink point is metal ion connection with noncrystallinity polyethylene mainly can be listed.

【0025】

Even among those, hard segment of EPDM, or polyethylene and/or polypropylene and olefinic elastomer which consists of soft segment of EPM and/or EPDM are desirable olefinic elastomer (B) as.

hard segment of polyethylene and/or polypropylene and before consisting of soft segment of the EPM and/or EPDM, with olefinic elastomer which was inscribed, also or it is possible having connected with hard segment and soft segment with morphological form of the block copolymer to have become blend morphological form.

With aforementioned olefinic elastomer (B) where hard segment and soft segment become blend morphological form, completely it is good with whichever of complete crosslinking type which crosslinking is done due to partially crosslinked, or peroxide or other crosslinking agent which partially crosslinking is done with simple blend type, peroxide or other crosslinking agent which segment of both is mixed simply.

It can use ethylidene norbornene, 1, 4- hexadiene, dicyclopentadiene or other one, two or more kinds desirably as diene compound which forms EPDM in olefinic elastomer which and, designates olefinic elastomer or EPDM which consist of EPDM as soft segment and inscribed.

【0026】

In addition, as for olefinic elastomer (B) which is used with polymer composition of the this invention, when melt flow rate (MI; 230 deg C, 10 kg load) being 10 - 60 g/minute, producing antiblocking property, film and sheet, the film manufacture stability etc becomes satisfactory and is desirable.

In addition as for olefinic elastomer (B) hardness (JIS A hardness) being range 40 - 85 the polymer composition and it is desirable from point where molded article or other elastic recovery and flexibility which then are acquired are superior.

As olefinic elastomer, various ones are marketed from until recently, with the this invention from among that kind of commercial ones, choose those which possess characteristic which was inscribed can use.

【0027】

そして、本発明の重合体組成物で用いる芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(C)[以下単に「ブロック共重合体(C)」ということがある]は、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックを少なくとも1個、好ましくは2個以上有し、且つ共役ジエン重合体ブロックを少なくとも1個以上有するブロック共重合体である。

ブロック共重合体(C)における芳香族ビニル化合物の分布は、ランダム、テーパー、一部ブロック状、またはそれらの混在型のいずれであってもよい。

更に、ブロック共重合体(C)の分子構造は直鎖状、分岐状または放射状のいずれであってもよい。

【0028】

ブロック共重合体(C)では、芳香族ビニル化合物の含有量が5~50重量%であるのが好ましく、10~40重量%であるのがより好ましい。

ブロック共重合体(C)における芳香族ビニル化合物の含有量が5重量%未満であると、そのようなブロック共重合体を使用して得られる重合体組成物およびそれから得られるフィルムやその他の成形品の粘着性が大きくなり、前記したような種々の不都合を生じ易くなる。

一方、ブロック共重合体(C)における芳香族ビニル化合物の含有量が50重量%を超えると、そのようなブロック共重合体(C)を含有する重合体組成物およびそれから得られるフィルムやその他の成形品などの弾性回復性、柔軟性が低下し易くなる。

【0029】

ブロック共重合体(C)を構成するビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ベンゼン核がアルキルおよび/またはハロゲンで置換されたスチレンなどを挙げることができ、特にスチレンであるのが好ましい。

また、ブロック共重合体(C)を構成する共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(別称;イソプレン)、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンなどを挙げることができ、1,3-ブタジエンおよび/または2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましい。

【0030】

また、ブロック共重合体(C)はそのメルトフローレート(MI;200 deg C, 5kg 荷重)が30g/分以下であ

【0027】

And, polymer block which consists of aromatic vinyl compound at least one, preferably 2 or more it possesses the aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (C) [Below "block copolymer (C)" with you say simply, densely is] which is used with polymer composition of this invention, at sametime it is a block copolymer which at least one it possesses conjugated diene polymer block.

Amount fabric of aromatic vinyl compound in block copolymer (C) random, taper, part block, oris good with whichever of those mixed form.

Furthermore, molecular structure of block copolymer (C) is good with whichever of the straight chain, branched or radial.

【0028】

With block copolymer (C), it is desirable for content of aromatic vinyl compound to be 5- 50 weight%, it is more desirable to be 10 - 40 weight%.

When content of aromatic vinyl compound in block copolymer (C) is under 5 weight%, usingthat kind of block copolymer, polymer composition which is acquired and tackiness of the film and other molded article which then are acquired becomes large,before, is likely to cause kind of various undesirable which was inscribed.

On one hand, when content of aromatic vinyl compound in block copolymer (C) exceeds 50 weight%, polymer composition which contains that kind of block copolymer (C) and film and other molded article or other elastic recovery, flexibility which then are acquired are likely to decrease.

【0029】

styrene, al styrene etc where -methylstyrene, benzene nucleus is substituted with alkyl and/or halogen is listed as vinyl aromatic compound which forms block copolymer (C), it is possibledensely, it is desirable to be a especially styrene.

In addition, 1 and 3 -butadiene, 2- methyl-1, 3- butadiene (Another name; isoprene), 1 and 3 -pentadiene, 2, 3- dimethyl-1, 3- butadiene, 2- neopentyl-1, 3- butadiene, 2- chloro-1, 3- butadiene etc are listed as the conjugated diene which forms block copolymer (C), it is possible densely, 1 and 3 -butadiene and/or 2- methyl-1, 3- butadiene are desirable.

【0030】

In addition, as for block copolymer (C) it is desirable for melt flow rate (MI;200 deg C, 5 kg load) to be 30 g/minute or less,

るのが好ましく、10g/分以下であるのがより好ましく、5g/分以下であるのが更に好ましい。

ブロック共重合体(C)のメルトフローレートが30g/分よりも大きいと、そのようなブロック共重合体(C)を含有する重合体組成物およびそれより得られるフィルムやその他の成形品などの弾性回復性、強度、柔軟性が低下し易くなり、またフィルムなどを製造する際の製膜性が不良になり易い。

ブロック共重合体(C)のメルトフローレートの下限值については特に制限はないが、0.1g/分以上であるのが望ましい。

更に、ブロック共重合体(C)は、その硬度(JIS A 硬度)が 30~80 であるのが、弾性回復性、柔軟性などの点から好ましい。

【0031】

そして、本発明の重合体組成物では、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック共重合体(C)の合計重量に基づいて、熱可塑性ポリウレタン(A)を 50~90 重量%、オレフィン系エラストマー(B)を 5~15 重量%およびブロック共重合体(C)を 5~35 重量%の割合で含有していることが必要であり、熱可塑性ポリウレタン(A)を 60~90 重量%、オレフィン系エラストマー(B)を 5~10 重量%およびブロック共重合体(C)を 5~25 重量%の割合で含有しているのが好ましい。

【0032】

本発明の重合体組成物において、熱可塑性ポリウレタン(A)の含有量が 50 重量%未満であると、重合体組成物およびそれからなるフィルムなどの成形品の弾性回復性が低下し且つ熱可塑性ポリウレタン本来の優れた諸特性(特に耐摩耗性、強度など)が失われ、一方 90 重量%を超えると重合体組成物に粘着性、ブロッキング性が発現して、フィルムやシートなどの巻き取り、巻き戻しなどが困難になり、成形品の金型などからの離型が困難になる。

【0033】

また、オレフィン系エラストマー(B)の含有量が 5 重量%未満であると重合体組成物からなるフィルムやシートなどの巻き取り、巻き戻しなどが困難になったり成形品の金型などからの離型が困難になり、一方 15 重量%を超える場合は重合体組成物から得られるフィルムなど成形品の弾性回復性、柔軟性が低下し、表面に荒れを生じたりする。

it is more desirable to be 10 g/minute or less, furthermore it is desirable to be 5 g/minute or less.

When melt flow rate of block copolymer (C) it is large in comparison with 30 g/minute, polymer composition which contains that kind of block copolymer (C) and from that film and other molded article or other elastic recovery, intensity, flexibility which are acquired are likely to decrease, in addition when producing film etc, film manufacturability is easy to become defect.

Concerning lower limit of melt flow rate of block copolymer (C) there is notespecially restriction. 0.1 It is desirable to be a g/min or more.

Furthermore, as for block copolymer (C), hardness (JIS A hardness) 30 - 80 being, isdesirable from elastic recovery, flexibility or other point.

【0031】

And, with polymer composition of this invention, thermoplastic polyurethane (A) 50 - 90 weight%, olefinic elastomer (B) 5 - 15 weight% and block copolymer (C) are contained at ratio of 5 - 35 weight% the thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and on basis of total weight of block copolymer (C), being necessary densely, thermoplastic polyurethane (A) 60 - 90 weight%, olefinic elastomer (B) it is desirable to contain 5 - 10 weight% and block copolymer (C) at ratio of 5 - 25 weight%.

【0032】

In polymer composition of this invention, when content of thermoplastic polyurethane (A) is under 50 weight%, polymer composition and elastic recovery of film or other molded article which then becomes is lostonly decrease thermoplastic polyurethane original characteristics (Especially abrasion resistance, intensity etc) which is superior, when it exceeds 90 weight% on one hand, tackiness, blocking property revealing in polymer composition, the film and sheet or other windup, rewinding etc becomes difficult, mold release from mold etc of molded article becomes difficult.

【0033】

In addition, when content of olefinic elastomer (B) is under 5 weight%, the film and sheet or other windup, rewinding etc which consists of polymer composition becomes difficult and/or the mold release from mold etc of molded article becomes difficult, when on onehand it exceeds 15 weight%, elastic recovery, flexibility of molded article such as film which is acquired from polymer composition decreases, causes roughness in surface.

【0034】

また、重合体組成物中におけるブロック共重合体(C)の含有量が5重量%未満であると重合体組成物に粘着性、ブロッキング性が発生してフィルムやシートなどの巻き取り、巻き戻し、成形品の金型などからの離型が困難になり、一方35重量%を超える場合もブロッキングが生じ、強度などの物性低下が大きくなり好ましくない。

【0035】

使用する熱可塑性ポリウレタン(A)の内容[例えば熱可塑性ポリウレタン(A)の対数粘度、ポリウレタンを構成するポリエステルジオールの内容など]、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック共重合体(C)の種類などに応じて、上記した配合組成の範囲内で熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック共重合体(C)の配合量を選んで、重合体組成物から得られるフィルムやシートなどの弾性回復率が85%以上になるようにすると、弾性回復率の高い製品を得ることができ望ましく、したがって本発明は上記した本発明の重合体組成物から得られた弾性回復率が85%以上のフィルムやシートなどの成形品をその好ましい態様として包含する。

【0036】

また、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック共重合体(C)の合計重量に基づいて、ポリオレフィン樹脂(D)を3~10重量%の割合で含有させると、耐ブロッキング性が一層向上して、フィルムやシートなどを製造する際の製膜性、モールド成形品などを製造する際の離型性が一層向上するので望ましい。

その場合のポリオレフィン樹脂(D)としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどが好ましく用いられ、それらのうちでも高密度ポリエチレンが耐ブロッキング性の向上効果が大きく、より好ましい。

また、ポリオレフィン樹脂(D)は、そのメルトフローレート(MI;190 deg C、2.16kg 荷重)が0.02~15g/分であり、硬度(JISA 硬度)が40~85であるのが耐ブロッキング性の向上効果の点から好ましい。

【0037】

また、本発明の重合体組成物は、上記した熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)、ブロック共重合体(C)および場合によりポリオレフィン樹脂(D)と共に、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック

【0034】

In addition, when content of block copolymer (C) in polymer composition is under 5 weight% tackiness, blocking property occurring in polymer composition, mold release from mold etc of film and sheet or other windup, rewinding, molded article becomes difficult, when on one hand it exceeds 35 weight%, blocking occurs, intensity or other property decrease becomes large and is not desirable.

【0035】

thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and choosing compounded amount of block copolymer (C) inside range of blend composition which was inscribed content of thermoplastic polyurethane (A) which you use [content etc of polyester diol which forms intrinsic viscosity, polyurethane of for example thermoplastic polyurethane (A)], olefinic elastomer (B) and according to types etc of block copolymer (C), when film and sheet or other elastic recovery ratio which is acquired from polymer composition that tries becomes 85% or more, be able to acquire product where elastic recovery ratio is high and be desirable, Therefore as for this invention elastic recovery ratio which is acquired from polymer composition of this invention which was inscribed it includes film and sheet or other molded article of 85% or more as that desirable embodiment.

【0036】

In addition, when polyolefin resin (D) is contained at ratio of 3 - 10 weight% thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and on basis of total weight of block copolymer (C), antiblocking property improving more, when producing film and sheet etc, when producing film manufacturability, mold forming item etc, because mold release property improves more, it is desirable.

polyolefin resin in that case (D) as, it can use low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene etc desirably, the high density polyethylene improved effect of antiblocking property is large even among those, is more desirable.

In addition, as for polyolefin resin (D), melt flow rate (MI; 190 deg C, 2.16 kg load) with 0.02 - 15 g/minute, hardness (JIS A hardness) 40 - 85 being is desirable from point of improved effect of antiblocking property.

【0037】

In addition, as for polymer composition of this invention, furthermore contains the higher aliphatic acid bisamide (E) at ratio of 0.3 - 4 weight% thermoplastic polyurethane which was inscribed (A), olefinic elastomer (B), with polyolefin resin (D), thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer

共重合体(C)の合計重量に基づいて、更に高級脂肪酸ビスアミド(E)を 0.3~4 重量%の割合で含有することが好ましい。

高級脂肪酸ビスアミド(E)を前記の割合で含有することによって、重合体組成物の非粘着性、耐ブロッキング性、離型性が一層向上する。

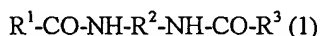
高級脂肪酸ビスアミド(E)の含有量が 4 重量%を超えると耐ブロッキング性や離型性は良好になるが高級脂肪酸ビスアミドがフィルム、シート、その他の成形品の表面にブリードアウトし表面状態が悪化する。

[0038]

重合体組成物から得られるフィルム、シートなどの成形品の弾性回復性、強度、柔軟性を低下させないためには、高級脂肪酸ビスアミド(E)としては、下記の一般式(1);

[0039]

[化 1]



(上記式中、 R^1 および R^3 はアルキル基、 R^2 はアルキレン基を示す)で表される高級脂肪酸ビスアミドが好ましい。

上記の一般式(1)では、 R^1 および R^3 が炭素数 6~35 のアルキル基で且つ R^2 が炭素数 1~9 のアルキレン基であるのが好ましく、 R^1 および R^3 が炭素数 10~35 のアルキル基で且つ R^2 が炭素数 1~6 のアルキレン基であるのがより好ましい。

[0040]

上記した一般式(1)で表される高級脂肪酸ビスアミドの好ましい例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、テトラメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスモンタン酸アミド、テトラメチレンビスモンタン酸アミド、ヘキサメチレンビスモンタン酸アミドなどを挙げることができ、そのうちでもメチレンビスステアリン酸アミドおよびエチレンビスステアリン酸アミドがより好ましい。

これらの高級脂肪酸ビスアミドは単独で使用しても 2 種以上を併用してもよい。

[0041]

本発明の重合体組成物は、上記した成分の他に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、可塑剤、難燃剤、防微剤などの添加剤の 1 種または 2 種以上を

(B) and on the basis of total weight of block copolymer (C) block copolymer (C) and from when, densely is desirable.

higher aliphatic acid bisamide (E) nonsticking, antiblocking property, mold release property of polymer composition improves more at aforementioned ratio it contains with densely.

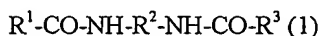
When content of higher aliphatic acid bisamide (E) exceeds 4 weight%, antiblocking property and the mold release property it becomes satisfactory, but higher aliphatic acid bisamide bleed out does in the surface of film, sheet, other molded article and surface state deteriorates.

[0038]

In order not to decrease, higher aliphatic acid bisamide (E) as with elastic recovery, intensity, flexibility of film, sheet or other molded article which is acquired from polymer composition, below-mentioned General Formula (1);

[0039]

[Chemical Formula 1]



higher aliphatic acid bisamide which is displayed with (In above Formula, as for R^1 and R^3 as for alkyl group, R^2 the alkylene group is shown.) is desirable.

With above-mentioned General Formula (1), R^1 and R^3 and the R^2 being alkylene group of carbon number 1~9 are desirable with alkyl group of the carbon number 6~35, R^1 and R^3 and R^2 being alkylene group of the carbon number 1~6 are more desirable with alkyl group of carbon number 10~35.

[0040]

methylene bis stearamide, ethylene bis stearamide, tetramethylene bis Stella phosphoric acid amide, hexamethylene bis stearamide, ethylene bis montan acid amide, tetramethylene bis montan acid amide, hexamethylene bis montan acid amide etc is listed as example where higher aliphatic acid bisamide which is displayed with General Formula (1) which you inscribed is desirable, it is possible densely, even among those methylene bis stearamide and ethylene bis stearamide are more desirable.

These higher aliphatic acid bisamide even when using with alone may jointly use 2 kinds or more.

[0041]

polymer composition of this invention, to other than component which was inscribed, may contain one, two or more kinds of according to need antioxidant, ultraviolet absorber, pigment, filler, antistatic agent, plasticizer,

本発明の効果を損なわない範囲の量で含有していてもよい。

【0042】

本発明の重合体組成物の製造方法は特に制限されず、熱可塑性ポリウレタンや熱可塑性重合体組成物を製造する際に従来から使用されている方法のいずれもが採用できる。

例えば、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)、ブロック共重合体(C)および必要に応じてポリオレフィン樹脂(D)および/または高級脂肪酸ビスアミド(E)、更には他の添加剤をポリマーの混合に通常用いられる縦型または水平型の混合機を用いて上記した所定の割合で予備混合した後、1軸押出機、2軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどを用いて回分式または連続式に加熱下に混練して製造することができる。

特に、押出機を使用して加熱混練を行った場合には、ストランド状に押出してから適当な長さに切断してペレットなどの粒状物にしてもよい。

かかる方法により本発明の重合体組成物を製造することができる。

また、前記の方法以外にも、場合によっては、熱可塑性ポリウレタン(A)の重合時にオレフィン系エラストマー(B)、ブロック共重合体(C)および必要に応じてポリオレフィン樹脂(D)、高級脂肪酸ビスアミド(E)、他の添加剤を添加して、そこで得られた重合体組成物をストランド状に押し出してから適当な長さのペレットなどの粒状物にする方法によって本発明の重合体組成物を製造してもよい。

または、重合体組成物を予め製造せずに、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)、ブロック共重合体(C)および必要に応じてポリオレフィン樹脂(D)、高級脂肪酸ビスアミド(E)、他の添加剤などを予めドライブレンドした後、そのブレンド物を直接押出成形機などの成形機に供給して溶融混練して押出成形などを行って成形品を直接そのまま製造してもよい。

【0043】

本発明の重合体組成物は熱可塑性であり、熱溶融成形、加熱加工が可能であり、押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、注型などの任意の成形方法によって種々の成形品を円滑に製造することができる。

flame retardant, antifungal agent or other additive at quantity of range which does not impair effect of this invention.

【0042】

manufacturing method of polymer composition of this invention especially cannot be restricted, when producing thermoplastic polyurethane and thermoplastic polymer composition, can adopt in each case of method which is used from until recently.

for example thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B), block copolymer (C) and according to need polyolefin resin (D) and/or higher aliphatic acid bisamide (E), furthermore other additive in batch system or continuous system kneading under heating the preparatory mixing after doing, making use of single screw extruder, twin screw extruder, mixing roller, Banbury mixer etc at predetermined ratio which was inscribed making use of mixer of vertical type or horizontal type which, is usually used for mixture of polymer it can produce.

Especially, using extruder, when it did heating and mixing, after doing to push out to strand, cutting off in suitable length, it is possible to the pellet or other granule.

polymer composition of this invention can be produced with this method.

In addition, after in addition to aforementioned method, when depending, olefinic elastomer (B), block copolymer (C) and according to need polyolefin resin (D), higher aliphatic acid bisamide (E), adding other additive when polymerizing thermoplastic polyurethane (A), extrusion doing polymer composition which it acquires there in strand, it is possible to produce polymer composition of this invention with method which it makes pellet or other granule of suitable length.

Or, beforehand without producing polymer composition, thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B), block copolymer (C) and according to need polyolefin resin (D), higher aliphatic acid bisamide (E), after dry blend doing other additive etc beforehand, supplying blend to extrusion molding machine or other molding machine directly, melt mixing doing, doing extrusion molding, etc it is possible to produce molded article directly that way.

【0043】

polymer composition of this invention with thermoplasticity, hot melt molding, hot fabrication being possible, with molding method of extrusion molding, injection molding, blow molding, calender molding, casting or other option can produce various molded article smoothly.

特に、T ダイ型押出成形機やインフレーション押出成形機などを使用して本発明の重合体組成物からフィルムやシートなどを製造する場合は、重合体組成物は非粘着性、耐ブロッキング性、離型性であって、押し出されたフィルムやシート間にブロッキングが生じないので、離型紙などを使用することなく、そのまま直接押し出して巻き取ることができ、巻き取ったフィルムまたはシートは容易に巻き戻しが可能である。

また射出成形やその他のモールド成形によって成形品を製造する場合も、本発明の重合体組成物は非粘着性で離型性に優れているので、金型内面に離型剤などを施さなくても成形品を容易に型抜きすることができ、たとえ離型剤を用いる場合であっても従来の熱可塑性ポリウレタンのモールド成形に比べて離型剤の使用量や金型内面への塗布回数などを減らすことができる。

【0044】

更に、本発明の重合体組成物は、不織布やその他の繊維布帛からなる基材、他の重合体フィルムやシートなどからなる基材との積層体の製造にも適しており、例えば本発明の重合体組成物を繊維布帛やその他の基材上にフィルム状またはシート状に熔融押し出しして積層体を製造する場合にも、重合体組成物からなる表面層が非粘着性、離型性に優れ、ブロッキングを生じないので、そのようなフィルム状またはシート状の積層体を円滑に巻き取ることができ、また巻き取った積層体を容易に巻き戻すことができる。

繊維布帛上に本発明の重合体組成物を積層した積層体は、合成皮革などの用途に有効に使用することができる。

【0045】

本発明の重合体組成物を用いて得られるフィルム、シート、モールド成形品等の成形品や上記した積層体は、弾性回復性、柔軟性、引張破断強度や引張破断伸度などで代表される力学的特性に優れていて、しかも平滑な表面を有していて表面状態も良好であり、特に弾性回復性に優れているので、それらの特性を活かして生理用、紙おむつ用、目止め用、防塵用などに用いられる伸縮性フィルム用途、一般用コンベアベルト、各種キーボードシート、ラミネート品、各種容器などのシート用途、運動シューズ、スキー用シューズ等の靴底用途などの種々の用途に有効に使用することができる。

Especially, using T-die type extrusion molding machine and inflation extrusion molding machine, etc when it produces film and sheet etc from polymer composition of this invention, because polymer composition blocking does not occur between film and sheet which with nonsticking, antiblocking property, mold release property, was pushed out, extrusion doing that way directly without using mold release paper etc, it retracts, it to be possible densely, film or sheet which it retracts rewinding is possible easily.

In addition when with injection molding and other mold forming molded article is produced, because polymer composition of this invention in nonsticking is superior in mold release property, in mold inside surface mold release etc molded article mold removal is done easily even with not administering, it to be possible densely, Even if, in comparison with mold forming of conventional thermoplastic polyurethane amount used of the mold release and number of applications etc to mold inside surface are decreased even with when the mold release is used it is possible densely.

【0044】

Furthermore, when polymer composition of this invention is suitable for also the production of laminate of substrate which consists of non-woven fabrics and substrate, other polymer film and sheet etc which consists of other cloth, polymer composition of for example this invention on cloth and other substrate in film or sheet the melt extrusion does laminate produces, surface layer which consists of polymer composition in nonsticking, mold release property being superior, Because blocking is not caused, that kind of film or laminate of sheet is retracted smoothly, it is possible densely, it rewinds laminate which in addition is retracted easily, it is possible densely.

You can use laminate which laminates polymer composition of this invention on the cloth, effectively to synthetic leather or other application.

【0045】

Because film, sheet, mold forming item or other molded article which is acquired making use of polymer composition of this invention and laminate which was inscribed being superior in the dynamic property which is represented with elastic recovery, flexibility, tensile strength and elongation at break etc, furthermore having possessed smooth surface, also surface state being satisfactory, are superior in especially elastic recovery, utilizing those characteristic, for menses, for paper diaper and for filling, You can use effectively to shoes or other shoe sole application or other various application for stretchability film application, general use conveyor belt, various keyboard sheet, laminate, various container or other sheet application, exercise shoes, ski which is used for snow skiing etc.

【0046】

【実施例】

以下に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより限定されない。

以下の例において、ポリウレタンの対数粘度、実施例または比較例の重合体組成物を用いてフィルムを製造する際のフィルム間の耐ブロッキング性、得られたフィルムの弾性回復率および柔軟性は、下記のようにして測定または評価した。

【0047】

[製膜時のフィルム間の耐ブロッキング性] 下記の実施例または比較例の重合体組成物を用いて T ダイ型押出成形機を使用してフィルムを 30 deg C に温度調整した冷却ロール上に押し出して冷却した後、離型紙を用いずに 2.6m/分の巻取り速度で巻き取った。

巻き取ったフィルムを室温で 24 時間放置した後、手で巻き戻し、下記の表 1 に示した評価基準にしたがって、その巻き戻し性を評価してフィルム間の耐ブロッキング性を判定した。

【0048】

【表 1】

for one for dustproofing etc.

【0046】

[Working Example(s)]

this invention is explained concretely below with Working Example etc, but the this invention is not limited with that.

When producing film in example below, making use of intrinsic viscosity, Working Example of polyurethane or polymer composition of Comparative Example, antiblocking property, between film as for elastic recovery ratio and flexibility of film which is acquired, it measured or appraised as description below, or.

【0047】

Using T-die type extrusion molding machine making use of [antiblocking property between film at time of film manufacture] below-mentioned Working Example, or polymer composition of Comparative Example in 30 deg C extrusion doing film on the cooling roll which temperature regulation it does after cooling, without using mold release paper it retracted with windup speed of 2.6 m/min.

24 hours after leaving, following film which it retracts to the evaluation standard which by hand is shown in rewinding, below-mentioned Table 1 with room temperature, appraising rewinding behavior, it decided antiblocking property between the film.

【0048】

[Table 1]

記号：フィルム間の耐ブロッキング性の評価基準
evaluation standard of antiblocking property between signal: film
◎ : 引張力を何ら要せずに、極めて簡単に巻き戻しが可能。
What without requiring *: tensile force, quite rewinding is possible simply.
○ : 僅かに引張力を要したが、ほぼ円滑に巻き戻しが可能。
O: tensile force was required barely, but rewinding is almost possible smoothly.
△ : かなりの引張力を要したが、巻き戻しが可能。
*: considerable tensile force was required, but rewinding is possible.
× : ブロッキングが大きく、巻き戻しが不可能。
X: blocking to be large, rewinding impossible.

【0049】

[ポリウレタンの対数粘度] 下記の実施例または比較例の重合体組成物を用いて T ダイ型押出成形機を使用して製膜した膜厚 50 μ m のフィルムから、試験片(約 20cm \times 20cm;2.0g)を切り出し、この試験片に 200ml のジメチルホルムアミド(DMF)を加えて、試験片中のポリウレタンを抽出してその対数粘度を測定する、前記した方法によって重合体組成物から得られたフィルム中に含まれているポリウレタンの対数粘度を測定した。

【0050】

[フィルムの弾性回復率] 下記の実施例または比較例の重合体組成物を用いて T ダイ型押出成形機を使用して製膜した膜厚 50 μ m のフィルムから、試験片(1cm \times 8cm)を切り出し、この試験片を温度 23 deg C、湿度 65%RH の条件下に、引張速度 200mm/分で 200%伸長した後その状態に 2 分間保持し、200mm/分の速度で伸長前の位置まで戻して、図 1 に示す伸度-応力曲線を得て、その伸度-応力曲線より a(%)の値を読み取り、残留歪みを求めて、下記の式により弾性回復率を求めた。

【0051】

【数 2】

弾性回復率(%)={ (200-a)/200 } \times 100

【0052】

[フィルムの柔軟性] 下記の実施例または比較例の重合体組成物を用いて T ダイ型押出成形機を使用して膜厚 50 μ m のフィルムを製造し、得られたフィルムを手で触れて、下記の表 2 に示した評価基準にしたがってフィルムの柔軟性の評価を行った。

【0053】

【表 2】

記 号:	柔軟性の評価基準	
signal:	evaluation standard of flexibility	
○ : ごわごわしておらず、ソフトで柔軟性に優れている。		
○ : わ わ we have not done, in soft are superior in flexibility.		

【0049】

Using T-die type extrusion molding machine making use of [intrinsic viscosity of polyurethane] below-mentioned Working Example, or polymer composition of Comparative Example from film of film thickness 50 μ m which film manufacture is done, it cuts test piece (Approximately 20 cm X 20 cm; 2.0g), it extracts polyurethane in the test piece in this test piece including dimethyl 1,1 amide (DMF) of 200 ml, measures intrinsic viscosity, Before intrinsic viscosity of polyurethane which is included in film which with method which was inscribed is acquired from polymer composition was measured.

【0050】

Using T-die type extrusion molding machine making use of [elastic recovery ratio of film] below-mentioned Working Example, or polymer composition of Comparative Example from film of film thickness 50 μ m which film manufacture is done, to cut test piece (1 cm X 8 cm), under condition of temperature 23 deg C, humidity 65%RH, with strain rate 200 mm/min 200% extension after doing, 2 min to keep this test piece in state, resetting to position before extension with velocity of 200 mm/min, Obtaining elongation-stress curve which is shown in Figure 1, value of a (%) seeking reading, residual strain from elongation-stress curve, it sought elastic recovery ratio with below-mentioned formula.

【0051】

【Mathematical Formula 2】

elastic recovery ratio (%) = { (200 - a) / 200 } \times 100

【0052】

Using T-die type extrusion molding machine making use of [flexibility of film] below-mentioned Working Example, or polymer composition of Comparative Example it produced film of film thickness 50 μ m, touching film which is acquired by hand, following to the evaluation standard which it shows in below-mentioned Table 2, it appraised the flexibility of film.

【0053】

【Table 2】

△ : ややごわごわして、やや柔軟性に欠けている。			
*: わ わ having done a little, it is insufficient a little in the flexibility .			
×	: ごわごわし	した感じが大きく、柔軟性に大きく欠けてい	る。
X	: わ Me	Feeling which it does to be large, being lacking largely in the flexibility, to be	る。

【0054】

[0054]

また、以下の実施例および比較例では、それぞれの化合物を下記の表 3 に示す略号で標記する。

In addition, with Working Example and Comparative Example below, title it does with codewhich shows respective compound in below-mentioned Table 3.

【0055】

[0055]

【表 3】

[Table 3]

略 号	: 化合物の内容				
Code	content of: compound				
AD	: アジピン酸				
AD	: adipic acid				
MPD	: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール				
MPa D	: 3 -methyl- 1,5 - pentanediol				
MOD	: 2-メチル-1, 8-オクタンジオール				
MOD	: 2 -methyl- 1,8 - octanediol				
ND	: 1, 9-ノナンジオール				
ND	: 1 and 9 -nonanediol				
BD	: 1, 4-ブタンジオール				
BD	: 1 and 4 -butanediol				
MDI	: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート				
MDI	: 4 and 4 ' -di phenyl methane diisocyanate				
TPU	: 熱可塑性ポリウレタン				
TPU	: thermoplastic polyurethane				

TPO	:オレフィン系エラストマー[MI(230°C、荷重 10kg)=40g/10 分、硬度(JIS A 硬度)65(三井石油化学社製「ミラストマー7030N」)]				
TPO	:olefinic elastomer [MI (230 °, load 10 kg) = 40 g/10 min、 hardness (JIS A hardness) 65 (Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) supplied "Milastomer 7030N ")]				
SIS	:ブロック共重合体(C)[スチレン-イソプレン-スチレンブロック共 重合体;スチレン含量 21 重量%、MI (200°C、荷重 5kg)=3g/10 分 (シェルジャパン製「カリフレックス KX401S」)]				
SIS	:block copolymer (C) [styrene - isoprene - styrene block copolymer;styrene content 21 wt%, MI (200 °, load 5 kg) = 3 g/10 min (Shell Japan Ltd. (DB 69-112-3434) make "Cariflex KX401S ")]				
HDPE:高密度ポリエチレン[MI(190°C、荷重 2.16kg)=40g/10 分(三井 石油化学社製「高密度ポリエチレン 7000F」)]					
HDPE:high density polyethylene [MI (190 °, load 2.16 kg) = 40 g/10 min (Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) supplied "high density polyethylene 7000F ")]					
ESBA:エチレンビスステアリン酸アミド					
E SBA:ethylene bis stearamide					

[0056]

《参考例 1》[ポリエステルジオール A の製造]

MPD の 142kg および AD の 146kg を反応器に仕込み、常圧下に窒素ガスを系内に通じながら、約 220 deg C の温度で、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。

ポリエステルの酸価が 30 以下になった時点でテトライソプロピルチタネートを 3641mg 加えて、200mmHg~100mmHg に減圧しながら重縮合反応を続けた。

酸価が 1.0 になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。

その結果、数平均分子量が 2000 のポリエステルジオールを 242kg 得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(以下これを「ポリエステルジオール A」という)を得た。

[0057]

[0056]

[Reference Example 1] [Production of polyester diol A]

While inserting 142 kg of MPD and 146 kg of AD in reactor , nitrogen gas leading to inside of system under ambient pressure, while removing water which it forms with temperature of approximately 220 deg C, in outside the system, it did esterification reaction .

3641 mg adding tetraisopropyl titanate with time point where acid number of the polyester becomes 30 or below, while vacuum doing in 200 mmHg~100 mmHg, it continued condensation-polymerization.

Increasing degree of vacuum gradually with time point where acid number becomes 1.0 due to vacuum pump , reaction it completed.

As a result, number-average molecular weight 242 kg acquired polyester diol of 2000.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol ("polyester diol A " With it is below this) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

[0057]

《参考例 2》[ポリエステルジオール B の製造]

ND の 96kg、MOD の 96kg(ND:MOD=50:50 のモル比)および AD の 146kg を反応器に仕込み、参考例 1 と同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを 293kg 得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(以下これを「ポリエステルジオール B」という)を得た。

[0058]

《参考例 3》[ポリエステルジオール C の製造]

MPD の 71kg、ND の 48kg、MOD の 48kg(MPD:ND:MOD=50:25:25 のモル比)および AD の 146kg を反応器に仕込み、参考例 1 と同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを 268kg 得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(以下これを「ポリエステルジオール C」という)を得た。

[0059]

《参考例 4》[ポリエステルジオール D の製造]

BD の 108kg および AD の 146kg を反応器に仕込み、参考例 1 と同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを 209kg 得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(以下これを「ポリエステルジオール D」という)を得た。

[0060]

《参考例 5》[TPU1(ポリエステルジオール A/MDI/BD)の製造]

[Reference Example 2] [Production of polyester diol B]

96 kg of 96 kg, MOD of ND (mole ratio of ND:MOD=50:50) and 146 kg of AD were inserted in reactor , esterification reaction and condensation polymerization were done to similar to Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 2000 293 kg was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol ("polyester diol B " With it is below this) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

[0058]

[Reference Example 3] [Production of polyester diol C]

48 kg of 48 kg, MOD of 71 kg, ND of MPa D (mole ratio of MPa D:ND:MOD=50:25:25) and 146 kg of the AD were inserted in reactor , esterification reaction and condensation polymerization were done to similar to Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 2000 268 kg was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol ("polyester diol C " With it is below this) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

[0059]

[Reference Example 4] [Production of polyester diol D]

108 kg of BD and 146 kg of AD were inserted in the reactor , esterification reaction and condensation polymerization were done to similar to Reference Example 1, the polyester diol of number-average molecular weight 2000 209 kg was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol ("polyester diol D " With it is below this) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

[0060]

[Reference Example 5] [Production of TPU 1 (polyester diol A/MDI/BD)]

参考例 1 で得られたポリエステルジオール A、MDI および BD を、ポリエステルジオール A:MID:BD のモル比が 1:2.61:1.59 となる割合で、これらの総量が 300g/分になる供給速度で、定量ポンプにより同軸方向に回転する 2 軸スクリュウ型押出機(φ30mm、L/D=36、シリンダー温度はブロックごとに約 200~250 deg C の範囲で設定)に連続的に仕込み、連続熔融重合反応を行った。

生成した TPU の熔融物をストランド状で水中へ連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断してペレットを製造した。

このペレットを 80 deg C で 20 間除湿乾燥し、その硬度(JIS A 硬度)を測定したところ 70 であった(以下このポリウレタンを「TPU1」という)。

【0061】

《参考例 6》[TPU2(ポリエステルジオール B/MDI/BD)の製造]

参考例 2 で得られたポリエステルジオール B、MDI および BD を、ポリエステルジオール B:MID:BD のモル比が 1:2.21:1.20 となる割合で使用した以外は、参考例 5 と同様にして連続熔融重合反応、ペレット化および除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS A 硬度)が 70 の TPU を得た(以下このポリウレタンを「TPU2」という)。

【0062】

《参考例 7》[TPU3(ポリエステルジオール C/MDI/BD)の製造]

参考例 3 で得られたポリエステルジオール C、MDI および BD を、ポリエステルジオール C:MID:BD のモル比が 1:2.42:1.40 となる割合で使用した以外は、参考例 5 と同様にして連続熔融重合反応、ペレット化および除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS A 硬度)が 70 の TPU を得た(以下このポリウレタンを「TPU3」という)。

【0063】

《参考例 8》[TPU4(ポリエステルジオール D/MDI/BD)の製造]

参考例 4 で得られたポリエステルジオール D、MDI および BD を、ポリエステルジオール D:MID:BD のモル比が 1:1.91:0.90 となる割合で使用した以外は、参考例 5 と同様にして連続熔融重合反応、ペレット化および除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS A 硬度)が 70 の TPU を得た(以下このポリウレタンを「TPU4」という)。

【0064】

mole ratio of polyester diol A:MID:BD 1: 2.61: at ratio which becomes with 1.59, with supply rate where these total weight become 300 g/minute, inserted polyester diol A, MDI and BD which are acquired with Reference Example 1, in continuous in the twin screw type extruder (It sets the; ph 30 mm, L/D=36, cylinder temperature every block in range of approximately 200 -250 deg C) which turns to coaxial direction due to metering pump did continual melt polymerization reaction .

With strand to underwater in continuous extrusion, cutting off the melt of TPU which it forms next with pelletizer, it produced the pellet.

This pellet demoisturizing between 20 was dried with 80 deg C, when the hardness (JIS A hardness) was measured 70 was, ("TPU 1 " With it is this polyurethane below).

【0061】

[Reference Example 6] [Production of TPU 2 (polyester diol B/MDI/BD)]

polyester diol B, MDI and BD which are acquired with Reference Example 2, mole ratio of polyester diol B:MID:BD 1: 2.21: other than using at ratio which becomes with 1.20, does continual melt polymerization reaction, pelletizing and demoisturizing drying to similar to the Reference Example 5, hardness (JIS A hardness) acquired TPU of 70 with densely, ("TPU 2 " With it is this polyurethane below).

【0062】

[Reference Example 7] [Production of TPU 3 (polyester diol C/MDI/BD)]

polyester diol C, MDI and BD which are acquired with Reference Example 3, mole ratio of polyester diol C:MID:BD 1: 2.42: other than using at ratio which becomes with 1.40, does continual melt polymerization reaction, pelletizing and demoisturizing drying to similar to the Reference Example 5, hardness (JIS A hardness) acquired TPU of 70 with densely, ("TPU 3 " With it is this polyurethane below).

【0063】

[Reference Example 8] [Production of TPU 4 (polyester diol D/MDI/BD)]

polyester diol D, MDI and BD which are acquired with Reference Example 4, mole ratio of polyester diol D:MID:BD 1: 1.91: other than using at ratio which becomes with 0.90, does continual melt polymerization reaction, pelletizing and demoisturizing drying to similar to the Reference Example 5, hardness (JIS A hardness) acquired TPU of 70 with densely, ("TPU 4 " With it is this polyurethane below).

【0064】

《実施例 1》

参考例 5 で得られた TPU1 の 75 重量部、TPO の 10 重量部および SIS の 15 重量部を、押出成形機(φ25mm、シリンダー温度およびダイス温度 205 deg C)に供給して熔融混練して押出成形機の T ダイより押し出し、温度 30 deg C の冷却ロール上で冷却した後巻き取って、厚さ 50 μm のフィルムを製造した。

その際のフィルム間の耐ブロッキング性を上記したように評価したところ、僅かな引張力で巻き戻しが可能であり、評価結果は○であった。

得られた厚さ 50 μm のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置後、フィルム中に含まれる TPU の対数粘度、フィルムの弾性回復率および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとりの結果であった。

【0065】

《実施例 2》

参考例 6 で得られた TPU2 の 75 重量部、TPO の 10 重量部および SIS の 15 重量部を、実施例 1 と同様に混練し、押し出し、冷却して、厚さ 50 μm のフィルムを製造した。

その際のフィルム間の耐ブロッキング性を上記したように評価したところ、僅かな引張力で巻き戻しが可能であり、評価結果は○であった。

得られた厚さ 50 μm のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置後、フィルム中に含まれる TPU の対数粘度、フィルムの弾性回復率および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとりの結果であった。

【0066】

《実施例 3》

参考例 7 で得られた TPU3 の 75 重量部、TPO の 10 重量部および SIS の 15 重量部を、実施例 1 と同様に混練し、押し出し、冷却して、厚さ 50 μm のフィルムを製造した。

その際のフィルム間の耐ブロッキング性を上記したように評価したところ、僅かな引張力で巻き戻しが可能であり、評価結果は○であった。

得られた厚さ 50 μm のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置後、フィルム中に含まれる TPU の対

[Working Example 1]

Supplying 10 parts by weight of 75 parts by weight, TPO of TPU 1 which is acquired with the Reference Example 5 and 15 parts by weight of SIS, to extrusion molding machine (φ25 mm, cylinder temperature and die temperature 205 deg C), melt mixing doing, after cooling on cooling roll of extrusion, temperature 30 deg C, retracting from T-die of extrusion molding machine, it produced film of thickness 50 μm.

At that case as inscribed antiblocking property between film, when you appraise, rewinding being possible with little tensile force, evaluation result was 0.

film of thickness 50 μm which it acquires when with elastic recovery ratio of intrinsic viscosity, film of TPU which with 25 deg C is included 7 day leaving later and in film and method which inscribed flexibility it measures or appraises, or, as shown in below-mentioned Table 4, it was a result.

【0065】

[Working Example 2]

Kneading 10 parts by weight of 75 parts by weight, TPO of TPU 2 which is acquired with the Reference Example 6 and 15 parts by weight of SIS, in same way as Working Example 1, the extrusion, cooling, it produced film of thickness 50 μm.

At that case as inscribed antiblocking property between film, when you appraise, rewinding being possible with little tensile force, evaluation result was 0.

film of thickness 50 μm which it acquires when with elastic recovery ratio of intrinsic viscosity, film of TPU which with 25 deg C is included 7 day leaving later and in film and method which inscribed flexibility it measures or appraises, or, as shown in below-mentioned Table 4, it was a result.

【0066】

[Working Example 3]

Kneading 10 parts by weight of 75 parts by weight, TPO of TPU 3 which is acquired with the Reference Example 7 and 15 parts by weight of SIS, in same way as Working Example 1, the extrusion, cooling, it produced film of thickness 50 μm.

At that case as inscribed antiblocking property between film, when you appraise, rewinding being possible with little tensile force, evaluation result was 0.

film of thickness 50 μm which it acquires when with elastic recovery ratio of intrinsic viscosity, film of TPU

数粘度、フィルムの弾性回復率および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとおりであった。

【0067】

《実施例 4》

参考例 5 で得られた TPU1 の 75 重量部、TPO の 10 重量部、SIS の 15 重量部、HDPE の 5 重量部および ESBA の 1.5 重量%を、実施例 1 と同様に混練し、押し出し、冷却して、厚さ 50 μ m のフィルムを製造した。

その際のフィルム間の耐ブロッキング性を上記したように評価したところ、極めて容易に巻き戻しが可能であり、評価結果は◎であった。

得られた厚さ 50 μ m のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置後、フィルム中に含まれる TPU の対数粘度、フィルムの弾性回復率および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとおりであった。

【0068】

《比較例 1》

参考例 8 で得られた TPU4 の 75 重量部、TPO の 10 重量部および SIS の 15 重量部を、実施例 1 と同様に混練し、押し出し、冷却して、厚さ 50 μ m のフィルムを製造した。

その際のフィルム間の耐ブロッキング性を上記したように評価したところ、僅かな引張力で巻き戻しが可能であり、評価結果は○であった。

得られた厚さ 50 μ m のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置後、フィルム中に含まれる TPU の対数粘度、フィルムの弾性回復率および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとおりであった。

【0069】

《比較例 2》

参考例 5 で得られた TPU1 の 30 重量部、TPO の 30 重量部および SIS の 40 重量部を、実施例 1 と同様に混練し、押し出し、冷却して、厚さ 50 μ m のフィルムを製造した。

その際のフィルム間の耐ブロッキング性を上記したように評価したところ、巻き戻すことができ

which with 25 deg C is included 7 day leaving later and in film and method which inscribed flexibility it measures or appraises, or, as shown in below-mentioned Table 4, it was a result.

[0067]

[Working Example 4]

Kneading 5 parts by weight of 15 parts by weight, HDPE of 10 parts by weight, SIS of 75 parts by weight, TPO of TPU 1 which is acquired with Reference Example 5 and 1.5 weight% of ESBA, in the same way as Working Example 1, extrusion, cooling, it produced film of the thickness 50 μ m.

At that case as inscribed antiblocking property between film, when you appraise, quite being easily rewinding possible, evaluation result was *.

film of thickness 50 μ m which it acquires when with elastic recovery ratio of intrinsic viscosity, film of TPU which with 25 deg C is included 7 day leaving later and in film and method which inscribed flexibility it measures or appraises, or, as shown in below-mentioned Table 4, it was a result.

[0068]

[Comparative Example 1]

Kneading 10 parts by weight of 75 parts by weight, TPO of TPU 4 which is acquired with the Reference Example 8 and 15 parts by weight of SIS, in same way as Working Example 1, the extrusion, cooling, it produced film of thickness 50 μ m.

At that case as inscribed antiblocking property between film, when you appraise, rewinding being possible with little tensile force, evaluation result was 0.

film of thickness 50 μ m which it acquires when with elastic recovery ratio of intrinsic viscosity, film of TPU which with 25 deg C is included 7 day leaving later and in film and method which inscribed flexibility it measures or appraises, or, as shown in below-mentioned Table 4, it was a result.

[0069]

[Comparative Example 2]

Kneading 30 parts by weight of 30 parts by weight, TPO of TPU 1 which is acquired with the Reference Example 5 and 40 parts by weight of SIS, in same way as Working Example 1, the extrusion, cooling, it produced film of thickness 50 μ m.

At that case as inscribed antiblocking property between film, when you appraise, you rewind, it was not possible densely,

ず、評価結果は×であった。

また、製膜時に離型紙を用いて同様にして得られた厚さ50 μ mのフィルムを25 deg Cで7日間放置後、フィルム中に含まれるTPUの対数粘度、フィルムの弾性回復率および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとおり結果であった。

【0070】

【表4】

例	TPUの内容				重合体組成物(重量部)					フィルム物性		
	TPU 番号	POH ¹⁾ 記号	POH:MDI:BD (モル比)	対数 粘度 (dl/g)	TPU	TPO	SIS	HD PE	ES BA	耐ア キ性	弾 性 回 復 率 (%)	柔 軟 性
実施例1	①	A	1:2.61:1.59	1.20	75	10	15	0	0	○	98	○
実施例2	②	B	1:2.21:1.20	1.12	75	10	15	0	0	○	95	○
実施例3	③	C	1:2.42:1.40	1.18	75	10	15	0	0	○	98	○
実施例4	①	A	1:2.61:1.59	1.20	75	10	15	5	1.5	◎	96	○
比較例1	④	D	1:2.51:1.59	1.09	75	10	15	0	0	○	70	×
比較例2	①	A	1:2.61:1.59	1.20	30	30	40	0	0	×	50	△

1) ポリエステルジオール

【0071】

上記表4の結果から、本発明における上記した(i)~(iv)の要件のすべてを満たす実施例1~4の重合体組成物を用いた場合には、粘着性が小さくフィルム間にブロッキングが生じず、巻き戻しが容易なフィルムを離型紙などを使用することなく巻き取りながら製膜でき、しかも得られたフィルムは高い弾性回復率を有していて、柔軟性にも優れていることがわかる。

【0072】

それに対して、ジオール成分としてMPD(3-メチ

evaluation result was the X.

In addition, at time of film manufacture making use of mold release paper the film of thickness 50 μ m which it acquires in same way when with elastic recovery ratio of intrinsic viscosity, film of TPU which with 25 deg C is included 7 day leaving later and in film and method which inscribed flexibility it measures or appraises, or, as shown in the below-mentioned Table 4, it was a result.

[0070]

[Table 4]

[0071]

From result of above-mentioned Table 4, in this invention, you inscribed, when (i) - polymer composition of Working Example 1~4 which satisfies everything of the requisite of (iv) is used, tackiness blocking not to occur small between film, film where rewinding is easy without using the mold release paper etc windup film manufacture be possible, Furthermore, film which is acquired having possessed high elastic recovery ratio, is superior even in flexibility, understands densely.

[0072]

MPa D (3 -methyl-1,5-pentanediol) and in each case of MOD

ル-1,5-ペンタンジオール)および MOD(2-メチル-1,8-オクタンジオール)のいずれも使用せずに BD(1,4-ブタンジオール)のみを使用し、この BD を AD(アジピン酸)と反応させて得られたポリエステルジオール D を MDI および BD(鎖伸長剤)と反応させて得た TPU4 を含有している比較例 1 の重合体組成物の場合には、弾性回復率が低く、しかも柔軟性に欠けたフィルムしか得られないことがわかる。

また、TPU、TPO および SIS の含有割合が本発明の範囲から外れている比較例 2 の重合体組成物の場合は、製膜時にフィルム間のブロッキングが大きくてフィルムの巻き戻しが不可能であり、しかもフィルムの弾性回復性および柔軟性のいずれもが劣っていることがわかる。

【0073】

【発明の効果】

熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック共重合体(C)を含有する本発明の重合体組成物は、熱可塑性ポリウレタンが本来有している優れた特性を有しており、しかも非粘着性、耐ブロッキング性および離型性に優れていて、フィルム、シート、モールド成形品などの成形品、積層体などを製造した場合には、離型紙や離型剤を使用しなくても、巻き取り、巻き戻し、金型からの離脱を円滑に且つ容易に行うことができる。

しかも、本発明の重合体組成物から得られるフィルム、シート、モールド成形品、積層体などは、弾性回復性、柔軟性および強伸度などの特性に優れていて、特にフィルムまたはシートは伸縮性フィルムまたはシートとして有用である。

更に、熱可塑性ポリウレタン(A)、オレフィン系エラストマー(B)およびブロック共重合体(C)と共に、ポリオレフィン樹脂および高級脂肪酸ビスアミドの少なくとも一方を特定の量で含有する本発明の重合体組成物は、その非粘着性、耐ブロッキング性、離型性が一層優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例または比較例で製造されたフィルムの伸度-応力曲線を表した図である。

Drawings

【図1】

(2-methyl-1,8-octanediol) without using only the BD (1 and 4-butanediol) is used vis-a-vis that, as diol component, in case of polymer composition of Comparative Example 1 which contains TPU 4 which MDI and BD (chain extender) with reacting, acquires polyester diol D which AD (adipic acid) with reacting, acquires this BD, elastic recovery ratio is low, Furthermore only film which becomes insufficient in flexibility it can acquire, understands densely.

In addition, when it is a polymer composition of Comparative Example 2 where content of the TPU, TPO and SIS has deviated from range of this invention, the blocking between film being large at time of film manufacture, the rewinding of film being impossible, furthermore elastic recovery of film and in each case of flexibility is inferior, understands densely.

【0073】

[Effects of the Invention]

When have possessed characteristic where thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and the thermoplastic polyurethane originally has had polymer composition of this invention which contains the block copolymer (C) and, is superior, furthermore being superior in nonsticking, antiblocking property, and mold release property we produce film, sheet, mold forming item or other molded article, laminate etc, not using mold release paper and mold release, It separates from windup, rewinding, mold smoothly and easily, it is possible densely.

Furthermore, as for film, sheet, mold forming item and laminate etc which are acquired from polymer composition of this invention, being superior in elastic recovery, flexibility and tenacity or other characteristic, especially film or sheet is useful as stretchability film or sheet.

Furthermore, thermoplastic polyurethane (A), olefinic elastomer (B) and with block copolymer (C), as for polymer composition of this invention which contains at least one of polyolefin resin and the higher aliphatic acid bisamide at specific quantity, nonsticking, antiblocking property, mold release property is superior more.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a figure which displays elongation-stress curve of film which is produced with Working Example or Comparative Example.

[Figure 1]

